

トロポンおよびトロポン誘導体の新反応

著者	船水 誠
号	89
発行年	1965
URL	http://hdl.handle.net/10097/23143

氏 名・(本籍)	ふな 船 水 誠
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	第 8 9 号
学位授与年月日	昭和 4 0 年 3 月 2 5 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研究科専門課程	東北大学大学院理学研究科 (博士課程) 化学専攻
学位論文題目	トロポンおよびトロポン誘導体の新反応
論文審査委員	(主査) 教授 北 原 喜 男 教授 野 副 鉄 男 教授 向 井 利 夫

論 文 目 次

緒 言 (概論)

第 1 章 ジクロルトロピリデンの合成およびその反応

- § 1 ジクロルトロピリデン類の合成
(トロポン類と五塩化リンまたは塩化チオニルの反応)
- § 2 ジクロルトロピリデン類と二, 三のアニオンの反応
- § 3 ジクロルトロピリデンと活性メチレン化合物の反応
- § 4 ジクロルトロピリデンとアミン類の反応
- § 5 トロポンアジンの合成

第 2 章 トロポンイミンおよびトロポンチオンの合成

- § 1 トロポンイミンの合成
- § 2 トロポンイミンの反応
- § 3 トロポンチオンの合成
- § 4 トロポンイミンおよびトロポンチオンの紫外吸収スペクトル

第 3 章 トロポンオキシムトシラートの反応

- § 1 トロポンオキシムトシラートの求核試薬による七員環の新開裂反応
- § 2 トランス-トランス-トランス-ヘプタトリエンニトリル誘導体の核磁気共鳴吸収スペクトル
- § 3 トロポンオキシムトシラートと鉱酸の反応
- § 4 トロポンオキシム類のマス・スペクトル

論文 内 容 要 旨

緒 論 (概論)

近年トロピリデンが工業的に合成されるようになり、その反応によるトロポンの合成法が確立され、従来入手困難なために遅れがちであつたトロポンの反応に関する研究を容易にした。

著者は、新しい非ベンゼン系芳香族化合物の合成を目的とする研究を行つてきたが、トロポン類のカルボニル基のケトン性を利用する反応により、ジクロルトロピリデン (クロルトロピリウムクロリド)、トロポンイミン、トロポンチオン等の合成に成功した。

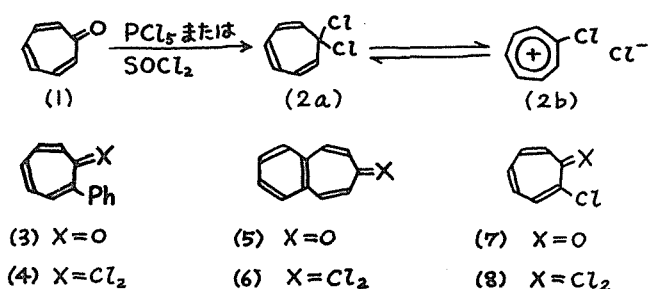
一方、トロポンオキシムトシラートの求核試薬による反応を検討し、不飽和七員環の開裂をとまなう新しい型の置換反応を見出した。

第1章 ジクロルトロピリデンの合成およびその反応

§ 1 ジクロルトロピリデン類の合成

トロポン (1) は五塩化リンまたは塩化チオニルの作用により、好収率でジクロルトロピリデン (2) を与えた。(2) の構造は、物理的、化学的性質の検討により、非極性溶媒中では (2a)、極性溶媒中では (2b) の構造の寄与が大であることが確められた。

この反応は、他のトロポン類にも適用され (3) より (4)、(5) より (6)、(7) より (8) が得られた。

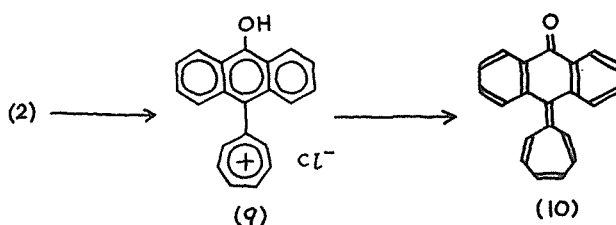


§ 2 ジクロルトロピリデン類と二、三のアニオンの反応

(2) とアニオン類の反応を検討した。(2) は非常に反応性に富み、水、アルコールなどとは、定量的に (1) を与える。また、アルカリ水溶液とは (1) の他に少量のベンツアルデヒドを副生した。その他、ナトリウムアルコール、グリニヤ試薬とも反応し、クロルトロピリデン誘導体を与えた。これら反応の機構ならびに生成物の構造に若干の知見を得た。

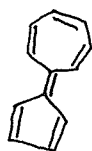
§ 3 ジクロルトロピリデンと活性メチレン化合物の反応

(2) と活性メチレン化合物、またはその金属化合物の反応を検討した。(2) はこれらの試薬と反応して、ヘプタフルベン誘導体を与えることが予想されるが、事実は、目的とする化合物は与え難く、二、三の場合にのみ目的物を得た。(2) とアンスロンはアセトニトリル中容易に反応し (9) を与え、(9) を中和して (10) となる。

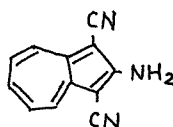


(2)は、ナトリウムシクロペンタジエナイドと反応し、セスキフルバレン (11) と考えられる赤色油状物を与えた。不安定で単離できなかつたが、後に prinzbach により報告された (11) と同一の uv の値を示していた。

(2)はマロンニトリルとも反応するが、得られたもののうち、(12)のみが構造確認された。



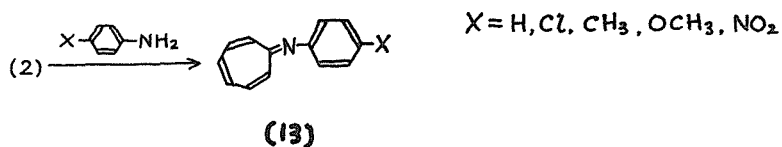
(11)



(12)

§ 4 シクロトロピリテンとアミン類の反応

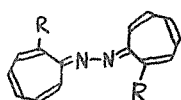
(2)はアンモニア、脂肪族アミン、等と白色の塩を与えるが、これに水を加えると、ベンツアルデヒドを生成した。しかしアニリン類とは好収率で、N-アリアルトロポニイミン類 (13) を与えた。



(1)とアニリン類も (13) を与えるが収率は悪い。

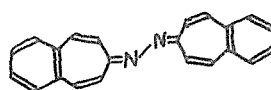
§ 5 トロポニアジンの合成

(2)はヒドラジンヒドラートにより収率は低いが (14) を与えた。しかし、(1)とヒドラジンの2塩酸塩をメタノール中30分程度の加熱により、定量的に (14) を与えた。同様に、(3)および(5)も相当するトロポニアジン体 (15, 16) を与える。



(14) R=H

(15) R=Ph



(16)

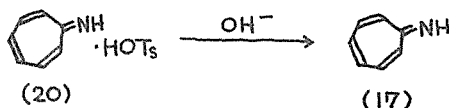
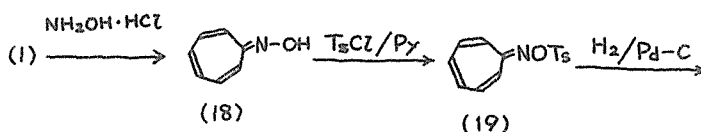
第2章 トロホンイミンおよびトロボンチオンの合成

§1 トロボンイミンの合成

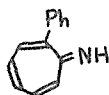
トロボンイミン (17) は種々の方法で合成を試みた結果、トロボンオキシム (18) を経る方法により成功した。

(1) とヒドロキシルアミン塩酸塩をメタノール中反応せしめ、定量的に導かれた。

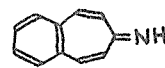
(18) はピリジン中トシルクロリドの作用により (19) となる。(19) は接触還元により (20) を与える。(20) は苛性アルカリと冷時反応せしめると (17) を与えた。(17) は不安定な化合物で、室温でも重合し樹脂化する。



同様の反応により、(3) より (21), (5) より (22) を得た。(22) は比較的安定な化合物であった。



(21)



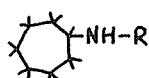
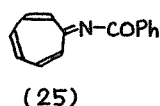
(22)

§2 トロボンイミンの反応

(17) の構造を確認するために若干の反応を行つた。(17) は不安定なため、原料は (20) を主として用いた。(17) は苛性アルカリ水により室温で、(1) に加水分解される。しかし酸には安定で、加熱によつても加水分解を受けない。(20) は接触還元により 4 モルの水素を吸収して (23) となり、(23) はベンゾアート (24) として確認された。

(20) はアルカリと塩化ベンゾイルの作用で、(17) のベンゾアート (25) を与える。

(25) はアルカリにより、(1) となるが、酸では (17) となる。



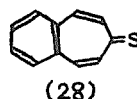
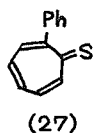
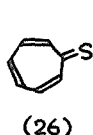
(23) R=H

(24) R=COPh

§ 3 トロポンチオンの合成

トロポンチオン (26) は, (2) と硫化水素の反応によつても得られたが, (1) と五硫化リンの作用により, より容易に合成された。

(26) は非常に不安定で, 速かに重合する。同様の反応は, (3) および (5) にも適用され, それぞれ対応するチオン, (27), (28) を与えた。



§ 4 トロポンイミンおよびトロポンチオンの紫外吸収スペクトル

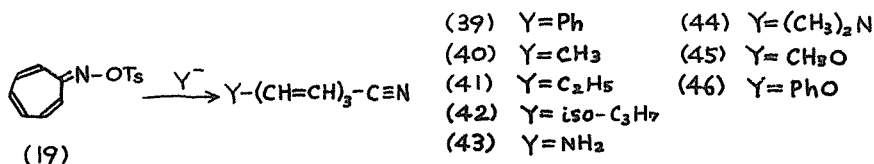
トロポンイミン (17) トロポンチオン (26) が得られたので, すでに報告されている トロポン(1), ヘプタフルベン (29) の4つの同族類似化合物の比較を行つた。

(1), (17), (26), (29) の安定性, 赤外吸収スペクトル, および, 紫外吸収スペクトルについて述べる。紫外吸収スペクトルでは, LCAOMO法による計算と実測値の定性的比較を行い, 傾向が一致することを認めた。

第3章 トロポンオキシムトシラートの反応

§ 1 トロポンオキシムトシラートの求核試薬による七員環の新開裂反応

(19) は不飽和7員環が求核試薬により容易に環開裂を伴つて反応してε-置換ヘプタトリエンニトリル類 (39~46) を与えた。この反応にあずかる試薬としては, グリニヤ試薬, ナトリウムアルコラート, アンモニア, ジメチルアミンなどである。生成物の構造は, 物理的, 化学的方法により, それぞれ確められた。



また (19) からε-置換ヘプタトリエンニトリル類の生成する機構について述べる。

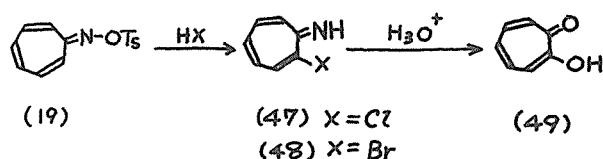
§ 2 トランス-トランス-トランス-ヘプタトリエンニトリル誘導体の核磁気共鳴吸収スペクトル

(44) について核磁気共鳴吸収スペクトルの解析を行つた。各シグナルの帰属, 吸収強度, 化学シフトについて, 実測値から藤原-清水のモデルによる古典力学的計算法を利用して解析し, その結果, (44) の構造がall-trans型であるという推定の正しかつたことを確めた。(44) の結

果を利用して、他の化合物についても、二、三の知見を得た。

§ 3 トロポンオキシムトシラートと鉍酸の反応

(19) は鉍酸とも興味ある反応を示した。(19) は濃塩酸，臭化水素酸と加温することにより発熱的に反応し，2-ハロトロポンイミン誘導体(47)，(48)を与えた。(47)，(48)の構造はピクラートの赤外吸収スペクトル，および，稀鉍酸と加熱することにより，トロボロン(49)を与えたことから推定した。



(19) は濃硫酸とも反応して，スルホン酸エステルの加水分解を受けて(18)となる。

比較のために，(18)のアセタート，ベンゾアートの反応を試みてみた。結果は，酸，アルカリ液体アンモニア等により，いずれも加水分解の反応をうけて(18)を与えた。

§ 4 トロポンオキシム類のマス・スペクトル

トロポンオキシム類のマススペクトルを測定し，フラグメントイオンの解析を行つてみた。化合物により多少異なるが，一般に，トロポンオキシム類は M^+ より4つのコース(a~d)を経由して，それぞれのフラグメントとなる。すなわち，a) $M-43$ ($-HCNO$) によりベンゼンとなる型，b) $M-17$ ($-OH$) 次いで -27 ($-HCN$) により，フェニールカチオンを経るもの，c) $M-30$ ($-NO$) により，トロピリウムカチオンの系となる，d) $M-16$ ($-O$) 次いで($-H$) となりb)になるコースである。

論 文 審 査 要 旨

船水誠提出の学位論文は、トロポンおよびトロポン誘導体の新反応に関するもので全3章よりなっている。

第1章にはトロポン類と五塩化リンまたは塩化チオニルの反応によるジクロルトロビリデン類の合成法の確立と、ジクロル化合物がトロビリデン型とトロビリウムカチオン型の両方の性質を有することを物理的・化学的性質の検討により明らかにし、ジクロル化合物の基礎的反応につき述べている。一方トロポン類が酸の存在下ではアミン類と脱水縮合反応が優先するという新事実を見出した。これら反応の利用により新しい非ベンズ系芳香族化合物の数種を合成した。

第2章には、トロポンの同族類似化合物の母体トロポンイミンおよびトロポンチオンの合成について述べている。トロポンイミン、トロポンチオンは、基本的な物質として、その合成が望まれていたが、これまでその合成の困難さのため成功されなかつた。しかし本論文で、トロポンイミンは、トロポンオキシムトシラートの接触還元により合成に成功し、その構造を確認した。すなわち、トロポンイミンは、さらに接触還元することにより、シクロヘブチルアミンとなること、アルカリ性で加水分解することによりトロポンになること等を明らかにした。

一方、ジクロルトロビリデンと硫化水素の反応、またはトロポンと五塩化リンの反応により、トロポンチオンの合成にも成功した。これらトロポンイミン、トロポンチオンの合成法は、2-フェニールトロポン、4, 5-ベンツトロポンにも適用して相当する、2-フェニールトロポンイミン、2-フェニールトロポンチオン、4, 5-ベンツトロポンイミン、4, 5-ベンツトロポンチオンの合成も成しとげた。

第3章には、トロポンオキシムトシラートの求核試薬による反応につき述べているが、グリニヤ試薬、アミン類、アルコール類の作用により、不飽和7員環が開裂を伴った置換反応するという新しい型の新反応を見出した。すなわち、トロポンオキシムトシラートは2モルのグリニヤ試薬により、w-置換ヘプタトリエンニトリル類を与える。アンモニヤ、ジメチルアミンによつては、w-アミノヘプタトリエンニトリル誘導体を、アルコールによつては、w-アルコオキシヘプタトリエンニトリル類を与えることを明らかにした。

また、トロポンオキシムトシラートは、ハロゲン化水素の作用では七員環を保持したまま置換反応をうけて、2-ハロトロポンイミンを与えることを見出した。

トロポンオキシムトシラートは、濃硫酸の作用でスルホン酸エステルの加水分解を受ける。トロポンオキシム類のマススペクトルの測定も行い、そのフラグメントイオンの生成過程についての一般則を明らかにしている。

上記の通り、著者はトロポンおよびトロポン誘導体の反応性の検討により、不飽和七員環化合物の反応性に重要な新知見を加えているが、これは著者の巧みな実験と正確な考案によるものである。よつて、本論文の内容は独創的であり、船水誠の論文は理学博士の学位論文として合格である。